

JP2001114825

Title:

**BASE POLYMER FOR RESIST COMPOSITION, RESIST MATERIAL AND
METHOD FOR FORMING PATTERN**

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chemical amplification negative type resist material having a high cross-linking efficiency and a high sensitivity. **SOLUTION:** This base polymer for a chemical amplification negative type resist comprises a recurring unit represented by general formula (1) (wherein R¹ is a 1-10C linear, branched or cyclic alkyl group in which the carbon atom directly bonded to the oxygen atom is primary or secondary; R² is hydrogen atom or a 1-10C linear, branched or cyclic alkyl group; m and n are each 0$\leq m \leq 5$ and 0$\leq n \leq 5$).

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-114825

(P2001-114825A)

(43)公開日 平成13年4月24日(2001.4.24)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 F 12/22		C 0 8 F 12/22	2 H 0 2 3
8/00		8/00	4 J 0 0 2
297/02		297/02	4 J 0 2 6
C 0 8 L 25/18		C 0 8 L 25/18	4 J 1 0 0
53/00		53/00	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-298530

(22)出願日 平成11年10月20日(1999.10.20)

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 渡辺 淳

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

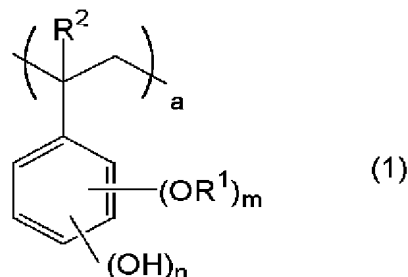
(54)【発明の名称】 レジスト組成物用ベースポリマー並びにレジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

橋効率が高く、感度が高いものである。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を含むことを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【化1】



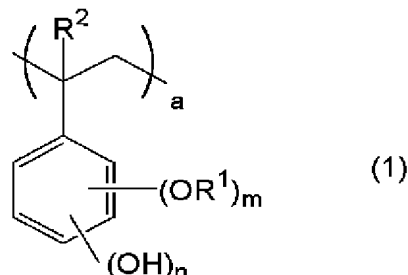
(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。m、nは0<m<5、0<n<5である。)

【効果】 本発明の化学増幅ネガ型レジスト材料は、架

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を含むことを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

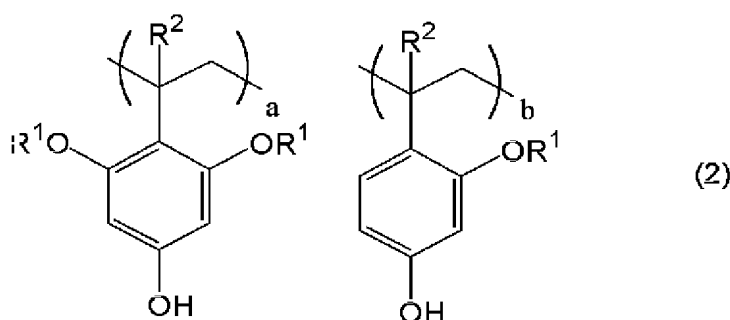
【化1】



(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。m、nは0<m<5、0<n<5である。)

【請求項2】 下記一般式(2)で表わされる繰り返し単位を含むことを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【化2】

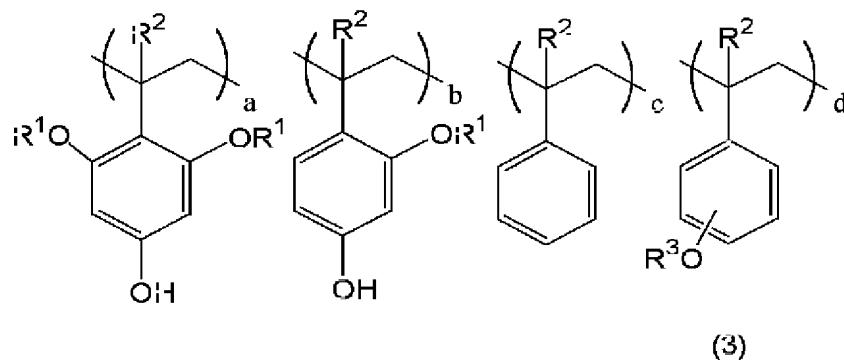


(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、0≤a≤1、0≤b≤1、0<a+b≤1の範囲で

ある。)

【請求項3】 下記一般式(3)で表わされる繰り返し単位を含むことを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【化3】

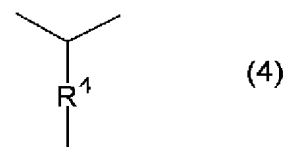


(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R³はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、0≤a≤1、0≤b≤1、0≤c<1、0≤d<1の範囲であり、a+b+c+d=1である。)

【請求項4】 下記一般式(4)で表わされる単位を含む請求項1、2又は3記載の化学増幅ネガ型レジスト用

ベースポリマー。

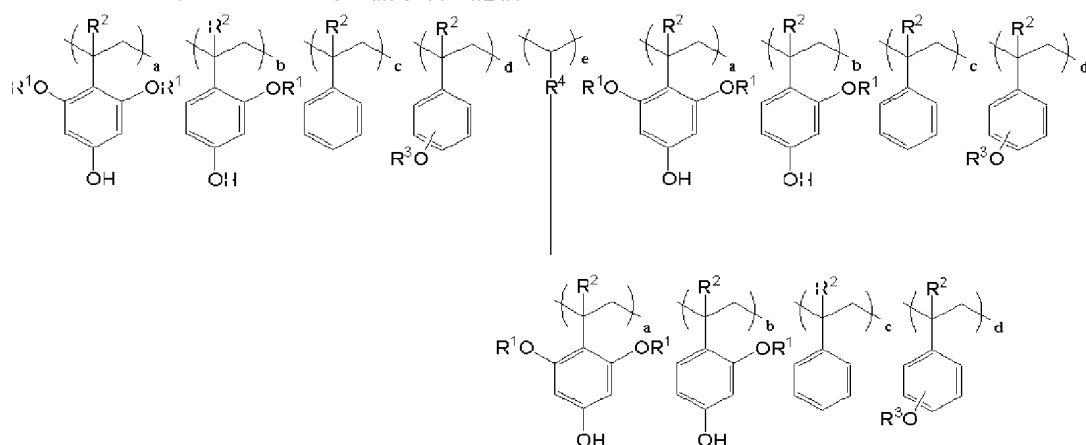
【化4】



(式中、R¹は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は炭素数6～20のアリーレン基であり、これらはエーテル結合又はエステル結合を含ん

でもよい。)

【請求項5】 下記一般式(5)で表わされるデンポリマー又はハイパーブランチポリマーである請求項4記載



(5)

(式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , a , b , c , d は上記と同じ。 e は $1 \leq e \leq 1,000$ である。)

【請求項6】 リビングアニオン重合によって得られた請求項1乃至5のいずれか1項記載の化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【請求項7】 (A) 請求項1乃至6のいずれか1項記載のアルカリ可溶性で架橋剤が架橋したときにアルカリ不溶又は難溶となるベースポリマー、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤、(D) 架橋剤を含有することを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料。

【請求項8】 (E) 塩基性化合物を含有する請求項7記載の化学増幅ネガ型レジスト材料。

【請求項9】 (1) 請求項7又は8記載の化学増幅ネガ型レジスト材料を基板上に塗布する工程、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して500nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適した新規な化学増幅ネガ型レジスト材料用のベースポリマー、これを用いたレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、0.3 μ m以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂

の化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【化5】

直に近い側壁を有したパターン形成が可能となる。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これを量産技術として用いるためには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。

【0003】 このような観点から、近年開発された酸を触媒とした化学増幅型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、感度、解像度が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料である。これらのものは、電子ビーム或いはX線を光源とする露光においても優れた特性を示すことが知られている。

【0004】 化学増幅型レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの検討も始まっており、KrFエキシマレーザーリソグラフィーの微細化の勢いはますます加速されている。同時に次世代の微細化のためにEUV或いはX線を光源とする現実的な検討も始まっており、デザインルールの微細化と共にレジスト材料に対して更なる解像力の向上が要求されている。

【0005】 これまで、ポジ型レジスト材料を用いたポジレジストプロセスが広く用いられてきたが、ネガプロセスの方が光学像上有利な点が見出されている。例えば、渋谷-レベンソン位相シフト法や、エッジシフター法などの超解像技術との組み合わせにおいて、ポジレジストを用いたプロセスではラインの端同士のつながりを防止するため2回露光、位相を $\pi \rightarrow 1/2\pi \rightarrow 0$ と多段階に変化させる方法があるが、プロセスが煩雑化し、スループットが低下し、或いは、マスク製作がますます困難になる。CMPプロセスを用いた配線や、阻止分離工

程においては、狭いスリットを開けられるネガプロセスが有利とされ、孤立残しパターンと繰り返しグループパターンとの寸法変動量がポジマスクよりネガマスクの方が少ない利点がある。

【0006】光学像的にはネガプロセスの方が有利な点が多くあるが、レジスト材料の性能では未だポジ型レジスト材料の方が優れている。ネガ型レジスト材料の問題点は、パターン間の糸引き（マイクロブリッジ）、パターンの崩壊や倒れなどが挙げられる。これらは架橋密度が低いことが原因として考えられ、架橋密度を上げ、架橋と未架橋のコントラストを上げることが性能向上につながると考えられる。

【0007】マスク製造におけるCrパターンの転写、または位相シフターの転写においても、精度アップの要求が厳しくなっており、露光装置では、30keV以上の高加速エレクトロンビーム露光装置が用いられるようになってきた。直描におけるスループットを上げるひとつの方法として、描画面積を下げる方法があるが、そのためには、孤立残しパターンなどはネガ型レジスト材料の方が有利である。ここで、EBの高加速化に伴って、前方散乱の影響が少なくなり、ビームのエネルギーがレジスト中を通過するようになるため、レジストの感度低下が問題となってきた。特に、EB直描の場合は、レジストの感度がスループットに直結するので、感度向上の要求が多くなってきている。

【0008】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、架橋効率がよく、感度の高いレジスト膜を形成できる化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー、このポリマーを含む化学増幅ネガ型レジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行い、架

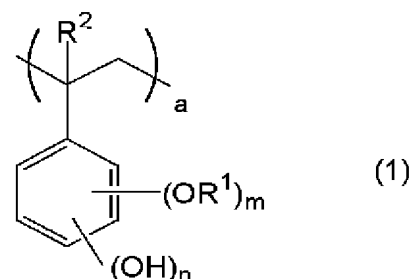
橋反応の効率を上げるため、フェノールの水酸基の電子密度を上げることを考えた結果、電子供与基としてアルコキシ基を導入すること、特にベンゼン環のパラ位にある水酸基に対してオルト位に電子供与基としてアルコキシ基を導入することにより、架橋効率を上げることができると知見した。また、ポリマー構造に分岐を取り入れることによって、架橋効率を更に上げることを見出し、本発明をなすに至った。

【0010】従って、本発明は、下記のベースポリマー、化学増幅ネガ型レジスト材料、パターン形成方法を提供する。

【0011】請求項1：下記一般式(1)で表わされる繰り返し単位を含むことを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【0012】

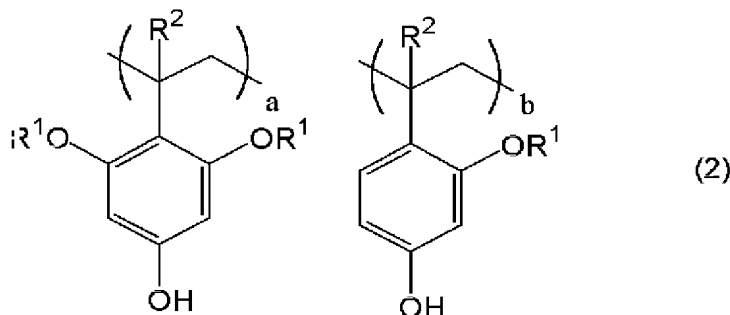
【化6】



(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。m、nは0<m<5、0<n<5である。)

【0013】請求項2：下記一般式(2)で表わされる繰り返し単位を含むことを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【化7】

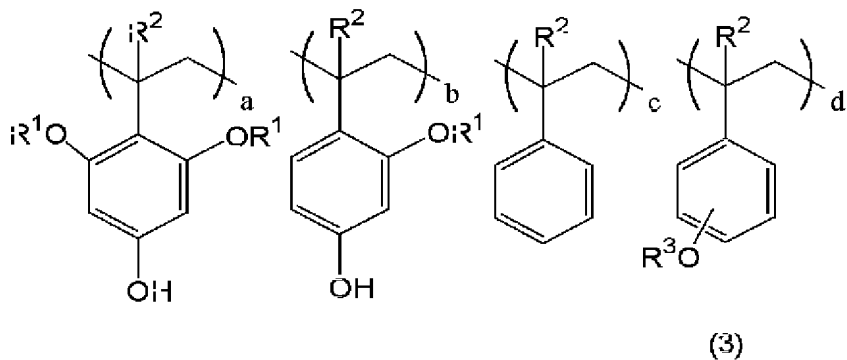


(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、0≤a≤1、0≤b≤1、0<a+b≤1の範囲で

ある。)

【0014】請求項3：下記一般式(3)で表わされる繰り返し単位を含むことを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【化8】



(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R³はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 \leq d < 1$ の範囲であり、 $a + b + c + d = 1$ である。)

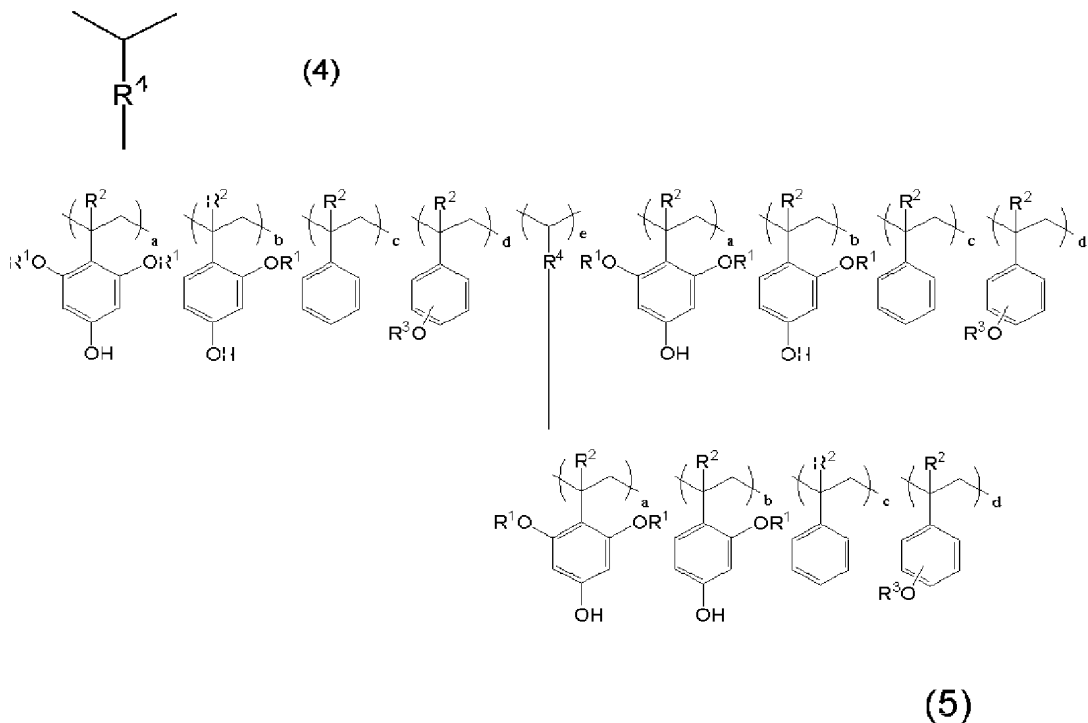
【0015】請求項4：下記一般式（4）で表わされる単位を含む請求項1，2又は3記載の化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【化9】

(式中、R⁴は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、又は炭素数6～20のアリーレン基であり、これらはエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい。)

【0016】請求項5：下記一般式（5）で表わされる
デンポリマー又はハイパーブランチポリマーである請求
項4記載の化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【化10】



(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, a, b, c, d$ は上記と同じ。 e は $1 \leq e \leq 1,000$ である。)

【0017】請求項6：リビングアニオン重合によって得られた請求項1乃至5のいずれか1項記載の化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマー。

【0018】請求項7：

(A) 請求項1乃至6のいずれか1項記載のアルカリ可溶性で架橋剤が架橋したときにアルカリ不溶又は難溶となるベースポリマー、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤、(D) 架橋剤を含有することを特徴とする化学増幅ネガ型レジスト材料。

【0019】請求項8：

(E) 塩基性化合物を含有する請求項7記載の化学増幅ネガ型レジスト材料。

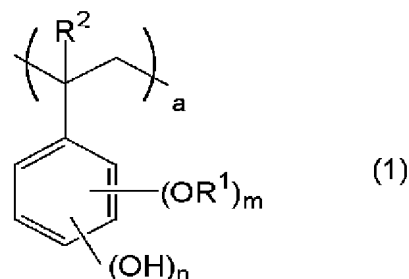
【0020】請求項9:

(1) 請求項7又は8記載の化学増幅ネガ型レジスト材料を基板上に塗布する工程、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソマスクを介して500nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0021】以下、本発明につき更に詳しく説明する。本発明の化学増幅ネガ型レジスト用ベースポリマーは、下記一般式(1)、好ましくは下記一般式(2)、更に好ましくは下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有するものである。

【0022】

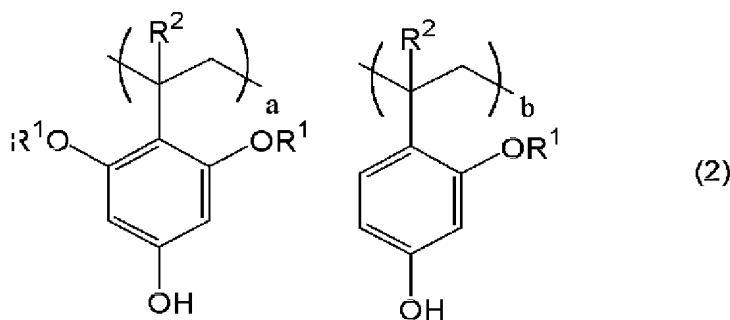
【化11】



(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基である。m、nは0<m<5、0<n<5である。)

【0023】

【化12】

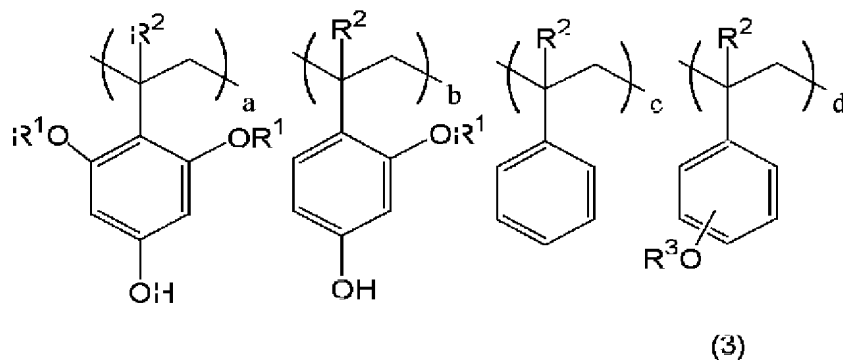


(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であつ

て、0≤a≤1、0≤b≤1、0<a+b≤1の範囲である。)

【0024】

【化13】



(式中、R¹は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であって、酸素原子に直結した炭素原子が一級或いは二級であり、R²は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R³はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、0≤a≤1、0≤b≤1、0≤c<1、0≤d<1の範囲であり、a+b+c+d=1である。)

【0025】ここで、R¹のアルキル基としては、メチ

ル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。また、R²のアルキル基としては、上記と同様のものを挙げることができ、tert-ブチル基等の三級アルキル基であってもよい。R³は、R²と同様のものを挙げるができるが、カルボニル基等のヘテロ原子を含んでもよい。かかるヘテロ原子を含むアルキル基として具体的には、アセトキシ基、ピバロイル基、

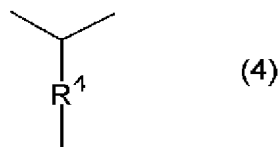
tert-ブトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基等を例示することができる。

【0026】 a, b, c, d は、 $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1, 0 < a+b \leq 1$ であり、 $0 \leq c < 1, 0 \leq d < 1, a+b+c+d=1$ であるが、好ましくは $0.2 < a+b \leq 1, 0 \leq c < 0.8, 0 \leq d < 0.2$ である。

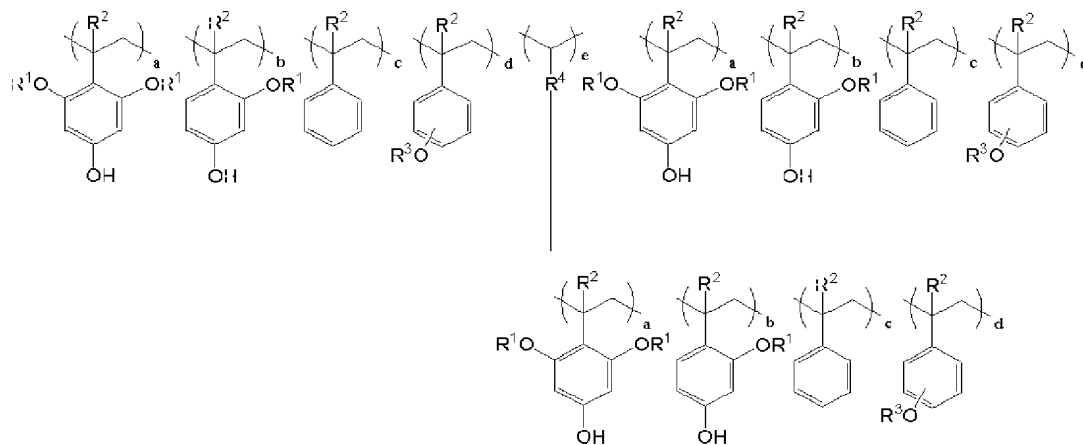
【0027】上記ベースポリマーは、更に下記一般式(4)の単位を好ましくは1~1,000個有することが好適である。

【0028】

【化14】



(式中、 R^4 は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環



(5)

(式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, a, b, c, d$ は上記と同じ。 e は $1 \leq e \leq 1,000$ 、好ましくは $1 \leq e \leq 100$ である。)

【0032】本発明のデンポリマー、ハイパーブランチポリマーは、具体的には下記概略式(5a)~(5e)で示される繰返し単位を有するものを挙げることができる。

【0033】

【化16】

状のアルキレン基、又は炭素数6~20のアリーレン基であり、これらはエーテル結合又はエステル結合を含んでもよい。)

【0029】ここで、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、シクロペンチレン基、ヘキシレン基、シクロヘキシレン基、オクチレン基等が挙げられ、アリーレン基としては、フェニレン基等が挙げられる。また、これらアルキレン基、アリーレン基は、エーテル結合(—O—)或いは、エステル結合(—C(=O)—O—)を有していてもよい。

【0030】本発明において、ベースポリマーとしては、特に下記一般式(5)のデンポリマー又はハイパーブランチポリマーであることが好ましい。

【0031】

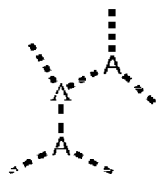
【化15】



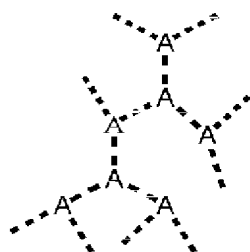
(5a)

【0034】

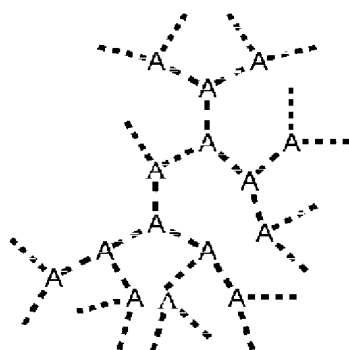
【化17】



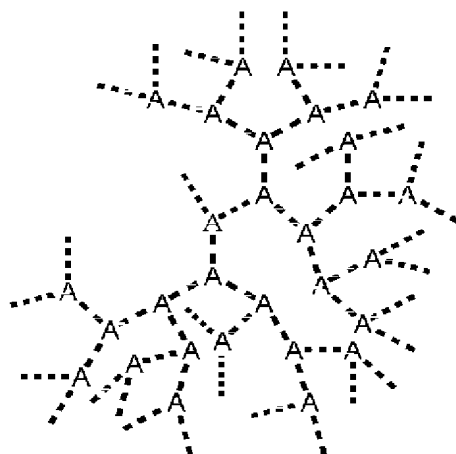
(5b)



(5c)



(5d)



(5e)

(式中、---は上記繰り返し単位(3)のポリマー鎖を表わし、Aは上記単位(4)を表わす。)

【0035】本発明に係わるフェノール残基を有するデンポリマー、ハイパーブランチポリマーを製造する方法としては、リビングアニオン重合中、重合成分と停止成分を有する化合物とを反応し、更に重合を進行させる。

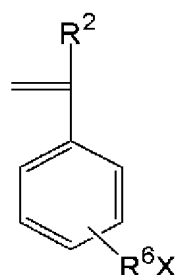
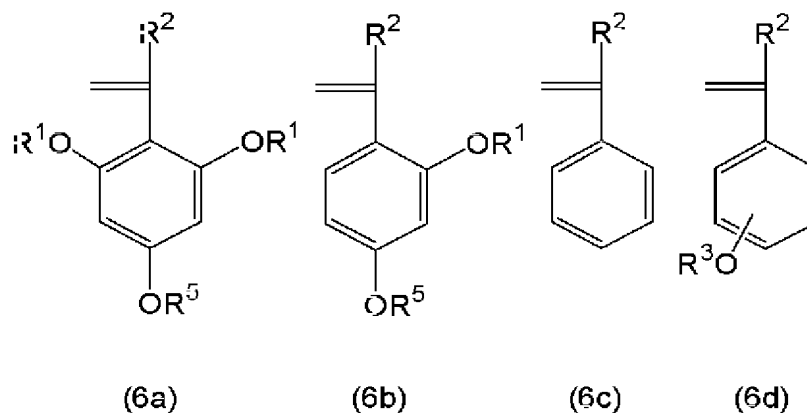
この反応進行と停止操作を繰り返しながら重合する。

【0036】例えば一般式(6a)～(6d)で示されるモノマーを用いてリビングアニオン重合を開始し、所定量を重合後、一般式(7)で示される化合物を反応す

る。この操作を幾度となく繰り返すと所定のデンポリマーを得ることができる。

【0037】

【化18】



【0038】ここで、上記式において、R⁵は炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状の一級、二級もしくは三級のアルキル基、又はトリアルキルシリル基、R⁶は炭素数1～20のアルキレン基、Xはハロゲン、水素、アルデヒド基、水酸基、カルボキシル基などである。

【0039】リビングアニオン重合を行う場合、反応溶媒としては、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル等の溶媒が好ましく、特にテトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルエーテル等の極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

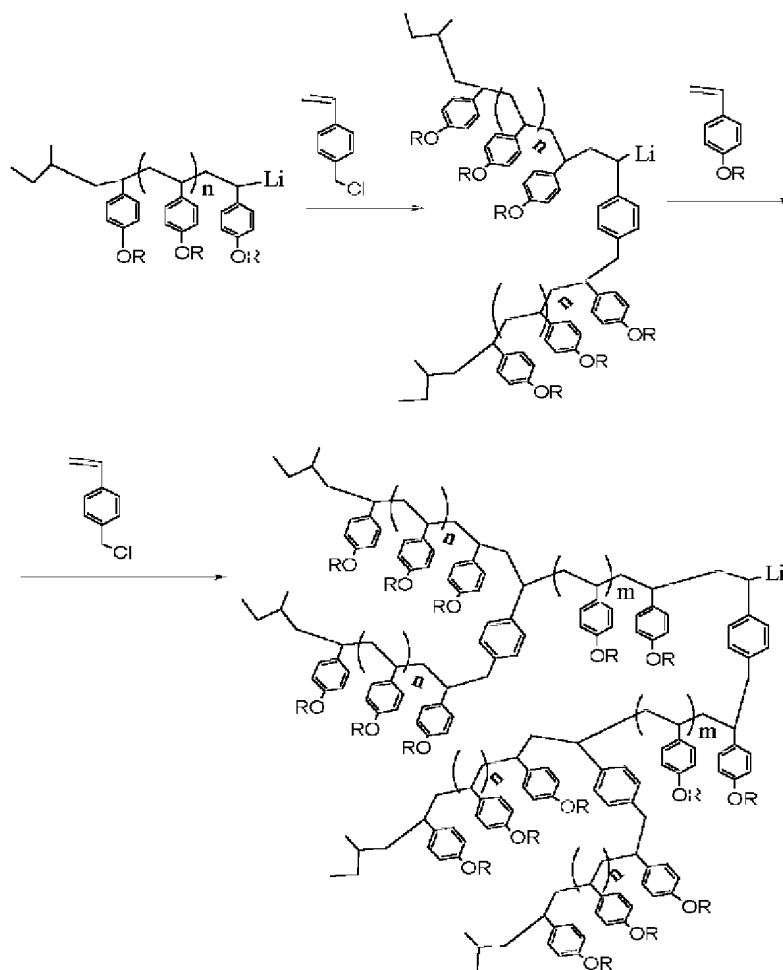
【0040】開始剤としてはsec-ブチルリチウム、n-ブチルリチウム、ナフタレンナトリウム、クミルカリウムが好ましく、その使用量は設計分子量に比例する。

【0041】反応温度としては-80～100℃、好ましくは-70～0℃であり、反応時間としては0.1～50時間、好ましくは0.5～5時間である。

【0042】sec-ブチルリチウムを開始剤に用いた場合の反応式の一例を示すと下記の通りである。分岐度を変えるためには下記反応を任意に繰り返す。

【0043】

【化19】



【0044】本発明で用いる上記ベースポリマーは、その重量平均分子量が1,000～10,000,000、より好ましくは1,000～1,000,000、更に好ましくは1,000～100,000であるものがよい。また、 M_w/M_n は1.0～3.0であるが、より好ましくは1.0～2.0である。

【0045】本発明の化学増幅ネガ型レジスト材料は、上記ポリマーを含有するものであり、具体的には、(A)上記したアルカリ可溶性で架橋剤が架橋したときにアルカリ不溶又は難溶となるベースポリマー、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤、(D)架橋剤を含有するものである。

【0046】ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂(本発明の高分子化合物)、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリ-

ルモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びそれらの混合溶剤が好ましく使用される。

【0047】なお、有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100重量部に対して200～5,000重量部、特に400～3,000重量部である。

【0048】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般

式(11)のオニウム塩、式(12)のジアゾメタン誘導体、式(13)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイールスルホネート誘導体等が挙げられる。



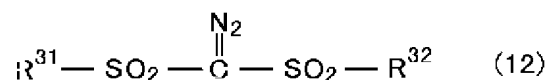
(但し、 R^{30} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 b は2又は3である。)

【0049】 R^{30} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 p -メトキシフェニル基、 m -メトキシフェニル基、 o -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 p -tert-ブトキシフェニル基、 m -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられ

る。

【0050】

【化20】

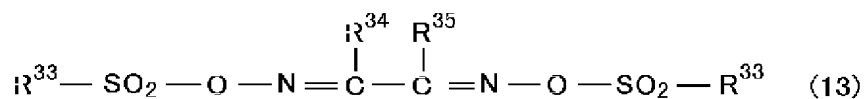


(但し、 R^{31} 、 R^{32} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基、又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0051】 R^{31} 、 R^{32} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 p -メトキシフェニル基、 m -メトキシフェニル基、 o -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 p -tert-ブトキシフェニル基、 m -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0052】

【化21】



(但し、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、 R^{34} 、 R^{35} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0053】 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{31} 、 R^{32} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{34} 、 R^{35} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0054】具体的には、例えばトリフルオロメタンス

ルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p -tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、 p -トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、 p -トルエンスルホン酸(p -tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p -tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p -tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、 p -トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、 p -トルエンスルホン酸(p -tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、 p -トルエンスルホン酸ビス(p -tert-ブトキシフェニル)フェニルスル

ホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (キシレンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロペンチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソアミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-アミルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α -ジペンタンジオングリオキシム、ビス- α -ジ2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -ジ(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α -ジ(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α -ジ(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -ジ(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -ジ(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -ジ(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (1, 1, 1-トリ

リフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α - (カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イソトリフレート、フタルイミド-イソトシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イソトリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イソトシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イソn-ブチルスルホネート等のイミド-イソスルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α -ジメチルグリ

オキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0055】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100重量部に対して0.2～15重量部、特に0.5～8重量部とすることが好ましく、0.2重量部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15重量部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0056】(E)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0057】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0058】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレ

ンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリsec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0059】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(p-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、2-メチル-1-ピロリジン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピロリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、

アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フトラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

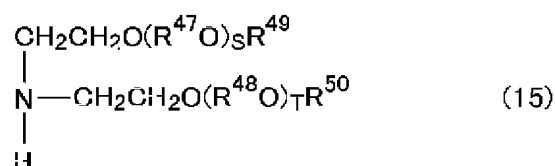
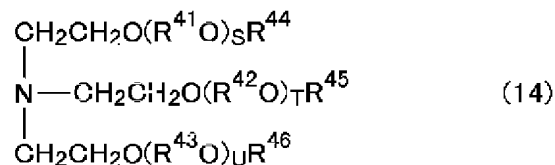
【0060】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエチル)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタル

イミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0061】更に、下記一般式(14)及び(15)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0062】

【化22】



(式中、 R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{47} , R^{48} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{49} , R^{50} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。 S , T , U はそれぞれ0~20の整数を示す。但し、 S , T , U =0のとき、 R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{49} , R^{50} は水素原子を含まない。)

【0063】ここで、 R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{47} , R^{48} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0064】また、 R^{44} , R^{45} , R^{46} , R^{49} , R^{50} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0065】更に、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0066】 S , T , U はそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の

整数である。

【0067】上記(14)、(15)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8.5.5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル]アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0068】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100重量部に対して0.01~2重量部、特に0.01~1重量部が好適である。配合量が0.01重量部より少ないと配合効果がなく、2重量部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0069】また、ネガ型レジスト材料における(D)成分の酸の作用により架橋構造を形成する酸架橋剤として、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ、置換グリコール誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が化学増幅ネガ型レジスト材料の酸架橋剤として好適に用いられる。例えば、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及びテトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び未置換ビス-ヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール性化合物とエピクロヒドリン等の縮合物が挙げられる。特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3,

5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチル-ビスフェノールA及び1, 4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。添加量は任意であるがレジスト材料中の全固形分に対して1~25重量部、好ましくは5~15重量部である。これらは単独でも2種以上併用してもよい。

【0070】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0071】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業(株)製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(いずれも大日本インキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-093」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0072】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー等の基板上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザ、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャバーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、1

0秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬 (dip) 法、パドル (puddle) 法、スプレー (spray) 法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～120 nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193 nmのArF、157 nmのF2、146 nmのKr2、134 nmのKrAr、126 nmのAr2などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0073】

【発明の効果】本発明の化学増幅ネガ型レジスト材料は、架橋効率が高く、感度が高いものである。

【0074】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0075】〔合成例1〕 ポリ-2-メトキシ-4-ヒドロキシフェノールの合成

1 Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン500 ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム0.01 molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃でp-tert-ブトキシスチレン30 gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。次に、更に2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレン10 gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール0.1 molを添加して行った。次に、ポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥させたところ、29 gの白色重合体ポリ-2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレンが得られた。更に、ポリ-2-メトキシ-4-ヒドロキシスチレンとするために、上記2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレン29 gをアセトン300 mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈殿させ、洗浄・乾燥したところ、18 gのポリマーが得られた。また、GPCによる分析、¹H-NMRでtert-ブチル基に由来するピークが観測されないこと、¹³C-NMRで170 ppmのC=Oの存在により、得られたポリマーが分子量分布の狭いポリ-2-メトキシ-4-ヒドロキシスチレンであることが確認された。

【0076】〔合成例2〕 ポリ-2,6-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェノールの合成

1 Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン500 ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム0.01 molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃でp-tert-ブトキシスチレン30 gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。次に、

更に2,6-ジメトキシ-4-tert-ブトキシスチレン10 gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール0.1 molを添加して行った。更に、ポリ-2,6-ジメトキシ-4-ヒドロキシスチレンとするために、上記2,6-ジメトキシ-4-tert-ブトキシスチレン29 gをアセトン300 mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈殿させ、洗浄・乾燥したところ、18 gのポリマーが得られた。また、GPCによる分析、¹H-NMRでtert-ブチル基に由来するピークが観測されないこと、¹³C-NMRで170 ppmのC=Oの存在により、得られたポリマーが分子量分布の狭いポリ-2,6-ジメトキシ-4-ヒドロキシスチレンであることが確認された。

【0077】〔合成例3〕 3分岐 (ポリ-2-メトキシ-4-ヒドロキシスチレン) の合成

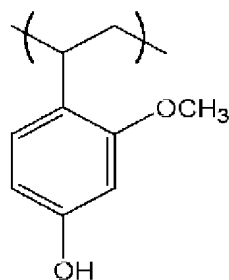
1 Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン500 ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム0.01 molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃でp-tert-ブトキシスチレン30 gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。更に、分岐ポリマーとするために、p-クロロメチルスチレン0.005 molを添加し、5分間反応させた。この反応溶液は赤色溶液を呈していた。次に、更に2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレン10 gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール0.1 molを添加して行った。次に、ポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥させたところ、29 gの白色重合体 (3分岐のポリ-2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレン) が得られた。更に、3分岐 (p-ヒドロキシスチレン) とするために、上記3分岐のポリ-p-tert-ブトキシスチレン29 gをアセトン300 mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈殿させ、洗浄・乾燥したところ、18 gのポリマーが得られた。また、GPCによる分析、¹H-NMRでtert-ブチル基に由来するピークが観測されないこと、¹³C-NMRで170 ppmのC=Oの存在により、得られたポリマーが分子量分布の狭い3分岐 (p-ヒドロキシスチレン) であることが確認された。

【0078】〔合成例4〕 9分岐 (2-メトキシ-4-ヒドロキシスチレン) の合成

2 Lのフラスコに溶媒としてテトラヒドロフラン1,000 ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム0.06 molを仕込んだ。この混合溶液に-78℃で2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレン60 gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。更に、3分岐ポリマーとするために、p-クロロメチルスチレン0.03 molを添加し、5分間

反応させた。この反応溶液に2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレン30gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。次に、5分岐ポリマーとするために、p-クロロメチルスチレン0.03molを添加し、5分間反応させた。この反応溶液に2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレン30gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。最後に、9分岐ポリマーとするために、p-クロロメチルスチレン0.015molを添加し、5分間反応させた。この反応溶液に2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレン15gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。この反応溶液は赤色を呈した。更に2-メトキシ-4-tert-ブトキシスチレン10gを添加し、30分攪拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液に炭酸ガス0.1molを添加して行った。次に、ポリマーを精製するために、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた後、分離し、乾燥させたところ、99gの白色重合体（9分岐の2-メトキシ-4-ヒドロキシスチレン）が得られた。更に、9分岐（p-ヒドロキシスチレン）とするために、上記9分岐のポリ-2-メトキシ-4-ヒドロキシスチレン99gをアセトン1,000mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈澱させ、洗浄・乾燥したところ66gのポリマーが得られた。また、GPC分析、¹H-NMRでtert-ブチル基に由来するピークが観測されないこと、¹³C-NMRで170ppmのC=Oの存在により、得られたポリマーが分子量分布の狭い9分岐（2-メトキシ-4-ヒドロキシスチレン）であることが確認された。

Polymer 1: Mw 11,000、Mw/Mn 1.10



【0083】

【0079】〔実施例、比較例〕下記に示すPolymer 1～7（実施例）及びPolymer 8～10（比較例）のポリマーと、PAG1で示される酸発生剤と、Crosslinker 1, 2と塩基を表1, 2に示す量で使用し、その固形分の6倍重量のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解して、レジスト組成物を調合し、更に各組成物を0.2μmのテフロン製フィルターで濾過することにより、レジスト液を調製した。

【0080】得られたレジスト液を、シリコンウェハーにDUV-30（日産化学製）を55nm製膜してKrF光（248nm）で反射率を1%以下に押さえた基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを0.55μmの厚さにした。これをエキシマレーザーステッパー（ニコン社、S-202A, NA-0.6）を用いて露光し、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行うと、ネガ型のパターンを得た。

【0081】得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表1, 2に示す。

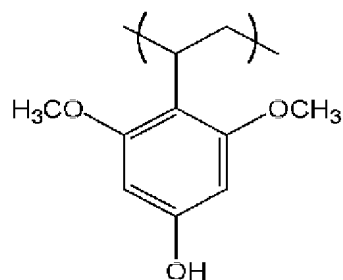
評価方法：0.30μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を、測長SEM日立製作所製S-7280で求め、これを最適露光量（Eop）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

【0082】

【化23】

【化24】

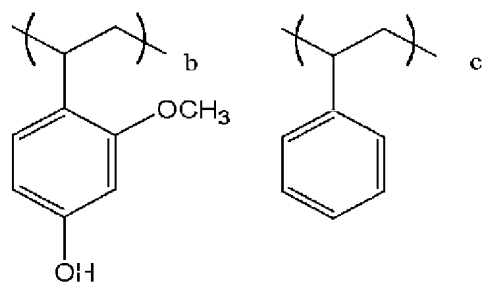
Polymer 2: Mw 11,000, Mw/Mn 1.10



【0084】

【化25】

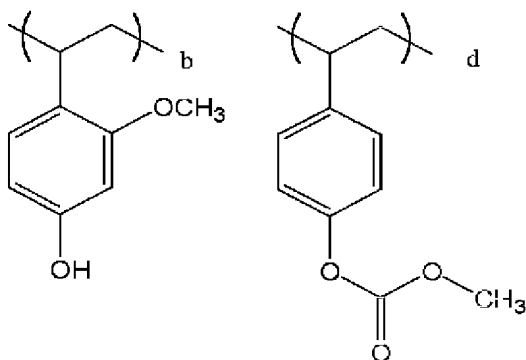
Polymer 3: b : c = 0.9 : 0.1
Mw 11,000, Mw/Mn 1.10



【0085】

【化26】

Polymer 4: b : d = 0.9 : 0.1
Mw 11,000, Mw/Mn 1.10



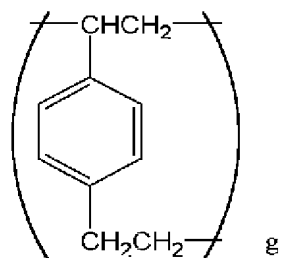
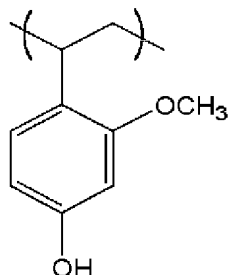
【0086】

【化27】

Polymer 5: 分岐数 3

Mw 11,000、Mw/Mn 1.20

g = 1



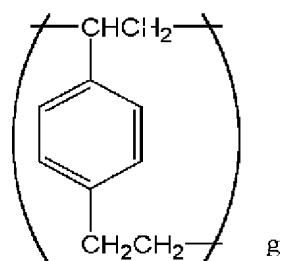
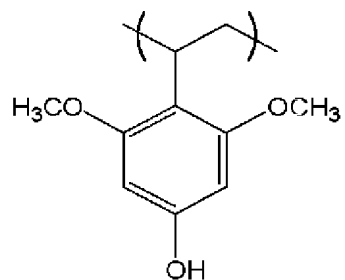
【0087】

【化28】

Polymer 6: 分岐数 3

Mw 11,000、Mw/Mn 1.20

g = 1



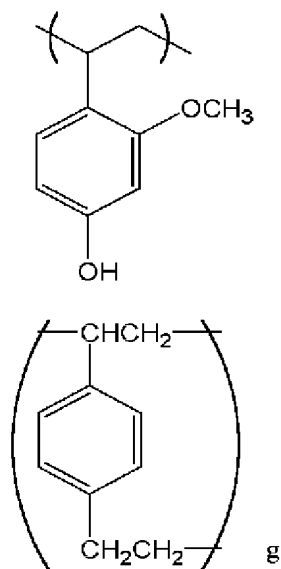
【0088】

【化29】

Polymer 7: 分岐数9

Mw 11,000、Mw/Mn 1.20

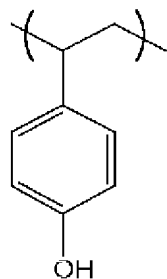
$g = 3$



【0089】

【化30】

Polymer 8: Mw 11,000、Mw/Mn 1.10

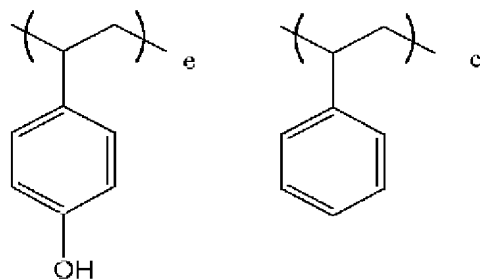


【0090】

【化31】

Polymer 9: $e : c = 0.8 : 0.2$

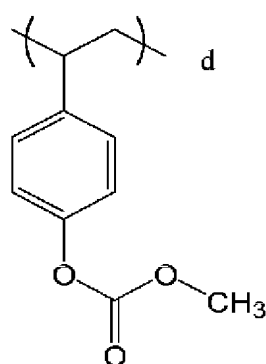
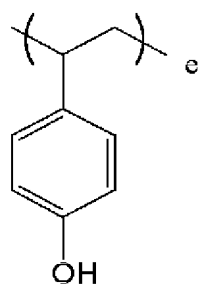
Mw 11,000、Mw/Mn 1.10



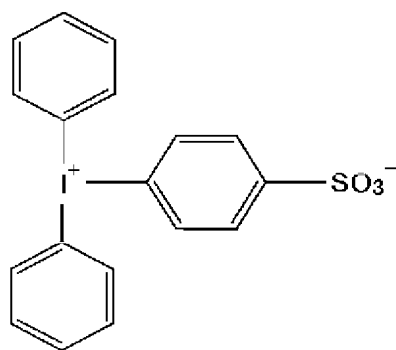
【0091】

【化32】

Polymer 10: e:d=0.8:0.2
Mw 11,000, Mw/Mn 1.10

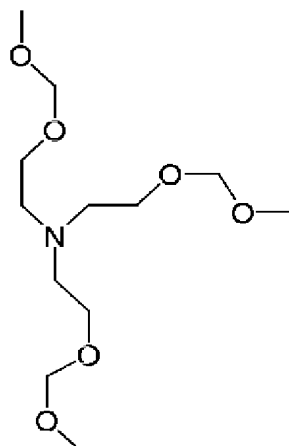


【0092】
【化33】



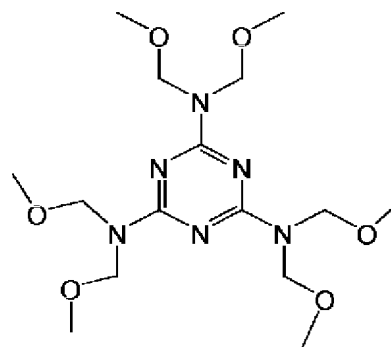
PAG 1

【0093】
【化34】

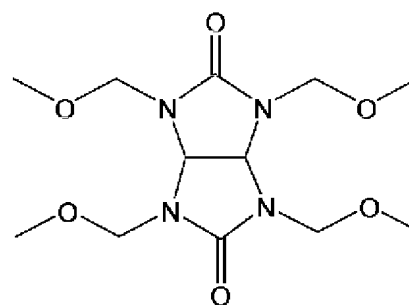


TMMEA

【0094】
【化35】



Crosslinker 1



Crosslinker 2

【0095】
【表1】

実施例	レジスト材料組成物 括弧内:組成比 (単位:重量部)				感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
	ヘース樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	架橋剤		
1	Polymer1(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	25	0.22
2	Polymer2(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	23	0.21
3	Polymer3(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	25	0.24
4	Polymer4(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	22	0.23
5	Polymer5(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	20	0.19
6	Polymer6(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	19	0.18
7	Polymer7(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	18	0.18
8	Polymer1(80)	PAG1(2)	トリタノールアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	25	0.21
9	Polymer1(80)	PAG1(2)	TMMEA (0.2)	Crosslinker 1(10)	26	0.20
10	Polymer1(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 2(14)	30	0.24

【 0 0 9 6 】

【表2】

比較例	レジスト材料組成物 括弧内:組成比 (単位:重量部)				感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
	ヘース樹脂	酸発生剤	塩基性化合物	架橋剤		
1	Polymer8(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	32	0.30
2	Polymer9(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	33	0.27
3	Polymer10(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	31	0.26
4	Polymer8(80)	PAG1(2)	トリタノールアミン (0.1)	Crosslinker 1(10)	32	0.28
5	Polymer8(80)	PAG1(2)	TMMEA (0.2)	Crosslinker 1(10)	33	0.28
6	Polymer8(80)	PAG1(2)	n-ブチルアミン (0.1)	Crosslinker 2(14)	40	0.30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号 F I (参考)
G 0 3 F 7/039 6 0 1 G 0 3 F 7/039 6 0 1
H 0 1 L 21/027 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(72)発明者 渡辺 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 小林 知洋

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 武田 隆信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 大澤 洋一

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC06
AC08 AD01 BE00 BE10 BG00
BJ10 CB17 CB41 CB45 CC03
CC17 FA12
4J002 BC121 BN201 BP031 CH052
DF008 EJ067 EN028 EN038
EN048 EN068 EN108 EN118
EN127 EN128 EP018 ES008
ET017 EU018 EU028 EU038
EU048 EU058 EU078 EU108
EU118 EU128 EU138 EU148
EU187 EU208 EU218 EU228
EU238 EV216 EV236 EV238
EV246 EV296 EV328 FD142
FD147 FD156 FD158 FD310
GP03 HA05
4J026 HA06 HA26 HA32 HA39 HA49
HB06 HB26 HB32 HB39 HB43
HE05
4J100 AB02R AB03R AB07P AB07Q
AB07S BA03P BA03Q BA04P
BA04Q BA04S BA05P BA05Q
BA05S BA06P BA06Q BA06S
BA76P BA76Q CA01 CA04
CA05 CA06 CA31 DA39 FA08
FA19 HA53 HB43 HC09 HC43
HC47 HC57 HC63 HC64 HC69
HC71 HC72 HG01 JA38